

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of

HARADA et al

Serial No. 09/986,657

Filed: November 9, 2001

For: SPHERICAL TETRAGONAL BARIUM TITANATE  
PARTICLES AND PROCESS FOR PRODUCING THE  
SAME

Atty. Ref.: 1417-367

Group: 1754

Examiner:

#4  
D.G.  
5-6-02

\* \* \* \* \*

December 27, 2001

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS**

Sir:

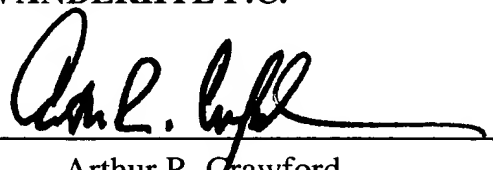
It is respectfully requested that this application be given the benefit of the foreign filing date under the provisions of 35 U.S.C. §119 of the following, a certified copy of which is submitted herewith:

<u>Application No.</u>	<u>Country of Origin</u>	<u>Filed</u>
2000-345732	Japan	13/11/2000

Respectfully submitted,

NIXON & VANDERHYE P.C.

By:

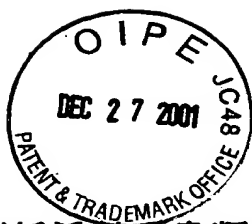


Arthur R. Crawford

Reg. No. 25,327

RECEIVED  
DEC 28 2001  
TC 1700

ARC:pfc  
1100 North Glebe Road, 8th Floor  
Arlington, VA 22201-4714  
Telephone: (703) 816-4000  
Facsimile: (703) 816-4100



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月13日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-345732

出 願 人

Applicant(s):

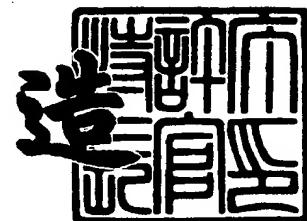
戸田工業株式会社

RECEIVED  
DEC 28 2001  
TC 1700

2001年11月30日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3104365

【書類名】 特許願

【整理番号】 F1056

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 山口県小野田市新沖1丁目1番1号 戸田工業株式会社  
小野田工場内

【氏名】 原田 俊治

【発明者】

【住所又は居所】 山口県小野田市新沖1丁目1番1号 戸田工業株式会社  
小野田工場内

【氏名】 三島 祐司

【発明者】

【住所又は居所】 山口県小野田市新沖1丁目1番1号 戸田工業株式会社  
小野田工場内

【氏名】 岡崎 精二

【発明者】

【住所又は居所】 山口県小野田市新沖1丁目1番1号 戸田工業株式会社  
小野田工場内

【氏名】 黒川 晴己

【発明者】

【住所又は居所】 山口県小野田市新沖1丁目1番1号 戸田工業株式会社  
小野田工場内

【氏名】 宇根本 英知

【特許出願人】

【識別番号】 000166443

【氏名又は名称】 戸田工業株式会社

【代表者】 戸田 俊行

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001029

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 球状チタン酸バリウム粒子粉末及びその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 平均粒子径が  $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$  であって粒度分布  $\sigma_g$  が  $0.70$  以上であり、結晶構造がペロブスカイトであって結晶系が正方晶であり、 $\text{Ba}/\text{Ti}$  比が  $0.99 \sim 1.01$  であることを特徴とする球状チタン酸バリウム粒子粉末。

【請求項 2】 水酸化チタンコロイドに、バリウム塩水溶液を、該バリウム塩水溶液のバリウムのモル数に対して  $1 \sim 60 \text{ mol} \%$  のカルボン酸の存在下において、添加してチタン酸バリウム核粒子を生成させ、次いで、該チタン酸バリウム核粒子を含む反応溶液を  $100 \sim 300^\circ\text{C}$  の温度範囲で水熱処理して立方晶の球状チタン酸バリウム粒子を得、水洗後、該球状チタン酸バリウム粒子を  $500 \sim 1200^\circ\text{C}$  の温度範囲で仮焼して正方晶にすることを特徴とする請求項 1 記載の球状チタン酸バリウム粒子粉末の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、平均粒子径が  $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$  の微細な正方晶であって、 $\text{Ba}/\text{Ti}$  比が  $0.99 \sim 1.01$  である球状チタン酸バリウム粒子粉末に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、各種電子機器の小型化、高性能化及び軽量化に伴い、電子機器部品、例えば積層コンデンサなどに用いられる誘電体についても特性改善が要求されている。

【0003】

周知の通り、前記積層コンデンサには、ペロブスカイト化合物であって高い誘電率を有するチタン酸バリウム粒子粉末が多用されている。チタン酸バリウム粒子粉末は、バインダと混合して用いるため、凝集がなく分散性に優れ、しかも緻

密で純度が高く、誘電特性が優れていることが要求されている。

【0004】

前記諸特性を満たすチタン酸バリウム粒子粉末としては、粒子形状が球状を呈し、粒度分布に優れていることが要求される。また、誘電特性を考慮した場合には、 $Ba/Ti$  が可及的に 1.0 に近く、結晶系が正方晶であることが要求される。

【0005】

チタン酸バリウム粒子粉末の製造法としては、チタン化合物とバリウム化合物を混合して、1000℃以上の高温で焼成する固相反応及び溶液中でバリウムとチタンを反応させる湿式反応が知られている。

【0006】

前記固相反応で得られるチタン酸バリウム粒子粉末は、平均粒子径が大きく、焼成した粉末を粉碎して用いることから粒度分布が悪く、形状も分散に適しているとは言い難いものであった。そこで、湿式反応によってチタン酸バリウム粒子粉末を製造することが行われている。

【0007】

湿式反応において、 $Ba/Ti$  が可及的に 1.0 に近いチタン酸バリウム粒子粉末を得るためには、「 $Ba/Ti = 1$  の  $BaTiO_3$  を合成するには比較的多量の  $Ba^{2+}$  を必要とする。本研究では合成物中の  $Ba/Ti$  比を 1 にするには、混合に際して  $Ba/Ti = 8$  にする必要があることが判明した。それ以下の  $Ba/Ti$  の場合ではバリウム不足のチタン酸バリウムが得られる」（日本化学会誌、No. 7、1155（1974））なる記載の通り、 $Ti$  に対して過剰の  $Ba$  を添加する必要がある。

【0008】

従来、正方晶のチタン酸バリウム粒子粉末を得るためには、1200℃以上の高温で加熱処理して立方晶から正方晶へ結晶系を変態する必要がある。しかし、高温で熱処理するため、粒子間の焼結が生じやすく、得られるチタン酸バリウムは粒子形状が多角形であり、粒度分布も十分とは言い難いものであった。

【0009】

従来、チタン酸バリウム粒子粉末を湿式反応によって製造する方法として、特開昭61-31345号公報、特開昭62-72525号公報、特許第2999821号公報及び特開平5-330824号公報、特開平8-119745号公報記載の各方法が知られている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

前記諸特性を満たすチタン酸バリウムは現在最も要求されいるところであるが、未だ得られていない。

【0011】

即ち、前出特開昭61-31345号公報記載の方法においては、チタン酸バリウム粒子粉末を合成した後、未反応のバリウムを不溶化处理して、 $Ba/Ti$ が1.00であるチタン酸バリウム粒子粉末を得ているが、立方晶のチタン酸バリウムとBa化合物の混合物であり、正方晶のチタン酸バリウム単体とするには固相反応と同様な温度が必要であり生成した正方晶のチタン酸バリウム粒子の粒度分布は十分とはいえない。

【0012】

また、前出特開昭62-72525号公報には、四塩化チタンの水溶液にバリウム化合物を溶解し、アルカリ水溶液を添加し、水熱合成する方法が記載されているが、得られるチタン酸バリウム粒子粉末を仮焼した場合には、後出比較例に示す通り、単一の結晶ではないため、高い誘電特性を有するとは言い難いものである。

【0013】

また、前出特許第2999821号公報には、過剰のバリウムとチタンを反応させてチタン酸バリウム粒子粉末を得て、仮焼した後、過剰のバリウムを酸洗する方法が記載されているが、粒子形状は直方体であり、酸洗ではチタン酸バリウム結晶中のBaも溶出しやすく $Ba/Ti$ 比の制御が困難である。同時に、酸洗することからチタン酸バリウム粒子粉末の粒子表面の結晶性も低下するため好ましくない。

【0014】

また、前出特開平5-330824号公報には、チタン化合物とバリウム化合物とを過酸化水素水を添加して湿式反応させる方法が記載されているが、得られるチタン酸バリウム粒子粉末は立方晶であり、正方晶のチタン酸バリウムにするには仮焼が必要となる。また、該公報に「【0071】また、900~1300℃で仮焼すると正方晶チタン酸バリウムが得られる。この場合、温度が低く、粒子径が大きいと球状になる。そして、粒子径が小さかったり、高温で仮焼すると直方体状単結晶粉末となる。」なる記載の通り、平均粒子径の小さな粒子、殊に、平均粒子径が0.5  $\mu$ m以下の微細なチタン酸バリウム粒子粉末では正方晶の球状チタン酸バリウム粒子を得ることは困難である。

## 【0015】

また、後出比較例に示す通り、特開平5-330824号公報の実施例5に従い湿式反応を行い、生成物を水洗、濾過、乾燥しBa/Ti比が1.002の立方晶チタン酸バリウムを得、この物を、1020℃で仮焼しX線回折で測定したところ、BaTiO<sub>3</sub>以外のピークが現れ(BaTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub>と推察)、仮焼後の粒子粉末は単一の結晶ではないため、誘電特性に優れるとは言い難いものである。

## 【0016】

また、前出特開平8-119745号公報には、バリウム水酸化物とチタン水酸化物との混合物を水熱反応させて、チタン酸バリウム粒子粉末を得る方法が記載されているが、得られる粒子粉末は立方晶であり、また、後出比較例に示す通り、この粒子粉末を仮焼した場合には、単一の結晶ではなく、誘電特性に優れるとは言い難いものである。

## 【0017】

そこで、本発明は、凝集がなく分散性に優れ、しかも緻密で純度が高く、誘電特性に優れている球状チタン酸バリウム粒子粉末を提供することを技術的課題とする。

## 【0018】

## 【課題を解決する為の手段】

前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。



## 【 0 0 1 9 】

即ち、本発明は、平均粒子径が $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であって粒度分布 $\sigma_g$ が $0.70$ 以上であり、結晶構造がペロブスカイトであって結晶系が正方晶であり、 $\text{Ba/Ti}$ 比が $0.99 \sim 1.01$ であることを特徴とする球状チタン酸バリウム粒子粉末である。

## 【 0 0 2 0 】

また、本発明は、水酸化チタンコロイドに、バリウム塩水溶液を、該バリウム塩水溶液のバリウムのモル数に対して $1 \sim 60 \text{mol}\%$ のカルボン酸の存在下において、添加してチタン酸バリウム核粒子を生成させ、次いで、該チタン酸バリウム核粒子を含む反応溶液を $100 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度範囲で水熱処理して立方晶の球状チタン酸バリウム粒子を得、水洗後、該球状チタン酸バリウム粒子を $500 \sim 1200^\circ\text{C}$ の温度範囲で仮焼して正方晶にすることを特徴とする請求項1記載の球状チタン酸バリウム粒子粉末の製造法である。

## 【 0 0 2 1 】

本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。

## 【 0 0 2 2 】

先ず、本発明に係る球状チタン酸バリウム粒子粉末について述べる。

## 【 0 0 2 3 】

本発明に係る球状チタン酸バリウム粒子粉末は、平均粒子径が $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であって粒度分布 $\sigma_g$ が $0.70$ 以上である。

## 【 0 0 2 4 】

本発明に係る球状チタン酸バリウム粒子粉末は、球形度（最長径／最短径）が $1$ 以上 $2$ 未満、好ましくは $1.0 \sim 1.4$ 、より好ましくは $1.0 \sim 1.3$ である。

## 【 0 0 2 5 】

平均粒子径が $0.05 \mu\text{m}$ 未満の場合には、成型加工した場合に、充填密度が低く焼結時の収縮が大きくなる。 $0.5 \mu\text{m}$ を超える場合には、積層セラミックコンデンサの誘電体層の薄層化が困難となる。好ましくは $0.05 \sim 0.4 \mu\text{m}$ である。

## 【0026】

粒子径の粒度分布  $\sigma g$  が 0.7 未満の場合には、存在する粗大粒子によって積層セラミックコンデンサの誘電体層の厚みが不均一になる。好ましくは 0.75 以上である。

## 【0027】

本発明に係る球状チタン酸バリウム粒子粉末のバリウムとチタンの組成比 ( $Ba/Ti$ ) は、0.99~1.01 である。 $Ba/Ti$  比が前記範囲外の場合には、目的とする高い誘電特性を有するチタン酸バリウム粒子粉末を得ることが困難となる。

## 【0028】

本発明に係る球状チタン酸バリウム粒子粉末は結晶系が正方晶である。結晶系が立方晶の場合には、結晶性が不十分なために、焼成後のチタン酸バリウム粒子粉末は物理的特性や電気的特性が低下する。

## 【0029】

本発明に係る球状チタン酸バリウム粒子粉末の BET 比表面積は、 $2 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$  が好ましい。 $2 \text{ m}^2/\text{g}$  未満の場合には、粒子粉末が粗大であったり、粒子相互間で焼結が生じた粒子となっており、バインダを混合する場合に、分散性が損なわれやすい。BET 比表面積値が  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  を超える場合には、粒子の微細化による分子間力の増大により凝集を起こしやすいため、分散性が低下する。

## 【0030】

本発明に係る球状チタン酸バリウム粒子粉末の結晶性は、格子定数の  $a$  軸及び  $c$  軸を用いて、 $((c/a) - 1) \times 10^3$  で示した場合に、5 以上であることが好ましい。結晶性が 0 に近いほど、結晶系が立方晶に近いことを示すため好ましくない。

## 【0031】

次に、本発明に係る球状チタン酸バリウム粒子粉末の製造法について述べる。

## 【0032】

本発明に係る球状チタン酸バリウム粒子粉末は、水酸化チタンコロイドに、バ

リウム塩水溶液を、該バリウム塩水溶液のバリウムのモル数に対して1～60 mol %のカルボン酸の存在下において、添加してチタン酸バリウム核粒子を生成させ、次いで、該チタン酸バリウム核粒子を含む反応溶液を100～300℃の温度範囲で水熱処理して立方晶の球状チタン酸バリウム粒子を得、水洗後、該球状チタン酸バリウム粒子を500～1200℃の温度範囲で仮焼して正方晶にすることによって得られる。

## 【0033】

本発明における水酸化チタンコロイドは、チタン塩水溶液をアルカリ性水溶液中で中和して得ることができる。チタン塩水溶液としては、四塩化チタン及び硝酸チタン等を使用することができる。

## 【0034】

アルカリ性水溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液及びアンモニア水等を使用することができる。

## 【0035】

アルカリ性水溶液の添加量は、前記チタンのモル数に対して1.0～1.5が好ましい。

## 【0036】

バリウム塩水溶液としては、水酸化バリウム、塩化バリウム及び硝酸バリウム等を使用することができる。水酸化バリウム以外はアルカリ性水溶液により中和し塩基性として使用することが好ましい。

## 【0037】

カルボン酸としては、プロピオン酸、サリチル酸、酢酸及びそれらの塩を使用することができる。

## 【0038】

カルボン酸の添加量は、前記バリウム塩水溶液のバリウムのモル数に対して、1～60 mol %である。1 mol %未満の場合には、効果が不十分であり、60 mol %を超える場合には効果が飽和するため必要以上に添加する意味がない。好ましくは3～50 mol %である。

## 【0039】

カルボン酸は、アルカリ性水溶液に添加してもよく、チタン塩水溶液とアルカリ性水溶液とを反応させた水酸化チタンコロイドを含む反応溶液に添加してもよい。

【 0 0 4 0 】

チタンとバリウムの仕込み組成 ( $Ba/Ti$ ) は、1.00~1.10 が好ましい。

【 0 0 4 1 】

本発明においては、バリウム塩水溶液を添加した後、熟成することが好ましい。熟成することによって、カルボン酸の添加効果が向上する。熟成温度は40~100℃、好ましくは60~100℃である。熟成時間は0.5~5時間が好ましい。0.5時間未満では十分な効果が得られない。5時間を超える場合は工業的とは言い難い。

【 0 0 4 2 】

反応中は窒素をフローさせて、バリウム化合物と空気中の炭酸ガス等とが反応しないようにする必要がある。

【 0 0 4 3 】

チタン酸バリウム核粒子は平均粒子径が0.01~0.50  $\mu m$  の球状粒子であることが好ましい。

【 0 0 4 4 】

次いで、前記チタン酸バリウム核粒子を含む反応溶液を水熱処理する。水熱処理の反応温度は100~300℃が好ましい。100℃未満の場合には、緻密な球状チタン酸バリウム粒子を得ることが困難となる。300℃を超える処理は工業的とは言い難い。好ましくは120~250℃である。

【 0 0 4 5 】

水熱処理後の粒子を水洗する。水洗することによって、過剰のバリウムを洗流することができる。また、不純物であるナトリウムやClなども同時に除去することができる。

【 0 0 4 6 】

水熱合成後、水洗した粒子は、平均径が0.01~0.50  $\mu m$ 、 $Ba/Ti$

が0.99～1.01の立方晶の球状チタン酸バリウム粒子粉末である。

【0047】

前記立方晶の球状チタン酸バリウム粒子粉末は、500～1200℃の温度範囲で仮焼することによって正方晶に変態する。500℃未満の場合には、正方晶に変態させることが困難となる。500～1200℃の仮焼によって十分に正方晶に変態させることができるので、必要以上に高温にしなくてもよい。好ましくは800～1150℃である。

【0048】

【発明の実施の形態】

本発明の代表的な実施の形態は、次の通りである。

【0049】

粒子粉末の平均粒子径は、電子顕微鏡写真(×20,000)を縦方向及び横方向にそれぞれ4倍に拡大した写真に示される粒子約350個について、粒子径を測定し、その平均値で示した。

【0050】

チタン酸バリウム粒子粉末の粒子形状は、前記電子顕微鏡写真から判断した。

【0051】

チタン酸バリウム粒子粉末の粒度分布は、下記の方法により求めた幾何標準偏差値 $\sigma_g$ で示した。

【0052】

即ち、上記拡大写真に写っている粒子350個の長軸径を測定し、その測定値から計算して求めた粒子の実際の長軸径と個数から、統計学的手法に従って、対数正規確率紙上の横軸に長軸径を、縦軸に所定の長軸径区間のそれぞれに属する粒子の累積個数(積算フルイ下)を百分率でプロットする。そして、このグラフから粒子の個数が50%及び84.13%のそれぞれに相当する長軸径の値を読みとり、個数50%における長軸径( $\mu\text{m}$ )を個数84.13%における長軸径( $\mu\text{m}$ )で除した値で示した。幾何標準偏差値が1に近いほど、粒子の長軸径の粒度分布が優れていることを意味する。

【0053】

Ba/Ti比は、「蛍光X線分析装置SXF-1100」（島津製作所製）を使用して測定した。

## 【0054】

比表面積値はBET法により測定した値で示した。

## 【0055】

チタン酸バリウム粒子粉末の結晶構造は、「X線回折装置 RINT-IIO 0K」（理学電機（株）製）（管球：Cu）を使用し、 $2\theta$ が $10\sim 90^\circ$ の範囲で測定して得られた回折ピークから判断した。

## 【0056】

## &lt;チタン酸バリウム粒子粉末の製造&gt;

四塩化チタン水溶液（（株）住友シチックス尼崎製、 $Ti = 3.43 \text{ mol/kg}$ ）175.2g（ $Ti = 0.600 \text{ mol}$ ）を窒素雰囲気中で、純水250mlに加え、さらにプロピオン酸ナトリウム11.6g（ $0.121 \text{ mol}$ ）を含む水酸化ナトリウム水溶液（6.1N）557mlを添加して、水酸化チタンコロイドを得た。

## 【0057】

次に、 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ （関東化学（株）製、試薬特級）197.1g（ $Ba = 0.606 \text{ mol}$ ）を純水1000mlに加熱溶解して得たバリウム塩水溶液を、前記水酸化チタンコロイドを含む溶液に添加し、さらに純水を加えて全量を2000mlにした（Ba/Ti原子比=1.01，プロピオン酸/Ba=20ml%）。該溶液を $70^\circ\text{C}$ で2時間熟成してチタン酸バリウム核粒子を得た。次いで、 $150^\circ\text{C}$ で16時間水熱処理を行った。室温まで冷却した後、ヌッチェで濾液にBaイオンが認められなくなるまで水洗し、濾過、乾燥を行いチタン酸バリウム粒子粉末を得た。

## 【0058】

得られたチタン酸バリウム粒子粉末は、平均粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ 、球形度が1.01の球状粒子であって、結晶系は立方晶であり、Ba/Ti原子比は1.001であった。

## 【0059】

上記球状チタン酸バリウム粒子粉末を、電気炉中、1020℃で3時間仮焼した。

#### 【0060】

得られたチタン酸バリウム粒子粉末は、図1に示すとおり、平均粒子径が0.22  $\mu\text{m}$ 、粒度分布 $\sigma_g$ が0.82、球形度が1.06の球状粒子であってペロブスカイト構造を有し、結晶系は正方晶であって、Ba/Ti原子比は1.001であった。また、図2に示すとおり、BaTiO<sub>3</sub>以外の回折ピークが見られないことから、BaTiO<sub>3</sub>単一結晶であることが確認された。

#### 【0061】

##### 【作用】

本発明において最も重要な点は、Ba/Ti比が0.99~1.01であり、しかも、0.05~0.50  $\mu\text{m}$ の微細な粒子粉末であって結晶系が正方晶である球状チタン酸バリウム粒子粉末を得ることができるという事実である。

#### 【0062】

本発明において、Ba/Ti比が1.00に近いチタン酸バリウム粒子粉末が得られるのは、水酸化チタンコロイドにあらかじめカルボン酸を添加することによって、添加するバリウムを効果的に吸着させることができるので、均一なチタン酸バリウム粒子が得られるためと考えている。

#### 【0063】

また、正方晶の球状粒子粉末が得られる理由としては未だ明らかではないが、前記理由によって水酸化チタンコロイドにバリウムを効果的に吸着させ、且つ、水熱処理によって結晶性を高めたことにより、低温で仮焼できるので、粒子間の焼結が少なく、仮焼前の粒子形状である球状を維持したまま結晶系を変態できることによるものと推定している。

#### 【0064】

##### 【実施例】

次に、実施例並びに比較例を挙げる。

#### 【0065】

実施例1~4、比較例1：

チタン塩の種類、アルカリ性水溶液の種類、バリウム塩の種類、カルボン酸の種類及び添加量、水熱処理の温度及び仮焼温度を種々変化させた以外は前記発明の実施の形態と同様にしてチタン酸バリウム粒子粉末を得た。

【 0 0 6 6 】

比較例 2 ～ 4

比較例 2 は特開昭 6 2 - 7 2 5 2 5 号公報の実施例 1 に、比較例 3 は特開平 5 - 3 3 0 8 2 4 号公報の実施例 5 に、比較例 4 は特開平 8 - 1 1 9 7 4 5 号公報の実施例の資料番号 4 に、それぞれ基づいて製造したチタン酸バリウム粒子粉末を 1 0 2 0 ℃ で 3 時間仮焼して得られた粒子粉末である。

【 0 0 6 7 】

このときの製造条件を表 1 及び表 2 に、得られたチタン酸バリウム粒子粉末の諸特性を表 3 に示す。

【 0 0 6 8 】



【表 1】

実施例 及び 比較例	チタン塩		アルカリ性水溶液		Ba塩		カルボン酸		チタン酸バリウム核粒子の特性		
	種類	反応濃度 (mol/l)	種類	添加割合 Ti/OH (-)	種類	添加割合 (Ba/Ti)	種類	添加割合 (COOH/Ba) (mol%)	平均 長軸径 ( $\mu$ m)	Ba/Ti比 (-)	BET (m <sup>2</sup> /g)
実施例 1	四塩化チタン	0.3	NaOH	1.2	水酸化バリウム	1.01	サリチル酸Na	20	0.2	1.001	5.2
実施例 2	四塩化チタン	0.4	NaOH	1.2	水酸化バリウム	1.01	サリチル酸Na	40	0.14	1.002	7.3
実施例 3	硝酸チタン	0.4	KOH	1.2	硝酸バリウム	1.01	酢酸Na	10	0.16	1.002	6.4
実施例 4	四塩化チタン	0.3	NaOH	1.2	塩化バリウム	1.01	プロピオン酸Na	30	0.19	1.001	5.4
実施例 5	四塩化チタン	0.6	NaOH	1.2	塩化バリウム	1.01	プロピオン酸Na	30	0.02	1.003	53.7
比較例 1	四塩化チタン	0.3	NaOH	1.2	水酸化バリウム	8	-----	-----	0.01	1.003	98.4

【 0 0 6 9 】

【表 2】

実施例 及び 比較例	水熱処理		仮焼	
	温度	時間	温度	時間
	(℃)	(hr)	(℃)	(hr)
実施例 1	150	16	1050	3
実施例 2	150	16	1000	3
実施例 3	150	16	1000	3
実施例 4	180	16	1000	3
実施例 5	250	16	900	3
比較例 1	---	---	1100	3

【0070】

【表 3】

実施例 及び 比較例	チタン酸バリウム粒子粉末の諸特性						
	形状	球形度	平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	粒度分布 $\delta g$ (%)	BET 表面積値 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Ba/Ti比 (-)	結晶性 ( $C/a-1$ ) $\times 10^3$ (-)
実施例 1	球状	1.05	0.23	0.80	4.6	1.001	9
実施例 2	球状	1.10	0.30	0.80	3.5	1.003	9
実施例 3	球状	1.06	0.15	0.83	6.8	0.998	8
実施例 4	球状	1.06	0.20	0.81	4.9	1.003	9
実施例 5	球状	1.09	0.03	0.84	31.1	1.003	8
比較例 1	多角形	---	0.21	0.57	4.4	1.003	2
比較例 2	多角形	---	0.42	0.65	2.5	0.992	8
比較例 3	直方体	---	0.23	0.74	2.8	1.002	8
比較例 4	多角形	---	0.51	0.58	2.1	0.997	8

【 0 0 7 1 】

比較例 2 ～ 4 で得られたチタン酸バリウム粒子粉末の X 線回折パターンを図 4 ～ 6 に示す。X 線回折パターンから  $BaTiO_3$  以外のピークも見られることから、単一結晶ではないことが確認された。

【 0 0 7 2 】

【発明の効果】

本発明に係る球状チタン酸バリウムは、 $Ba/Ti$  比が 0.99 ～ 1.01 であって、しかも、微細な正方晶のチタン酸バリウム粒子粉末であるので、分散性及び誘電特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 発明の実施の形態で得られた球状チタン酸バリウム粒子粉末の粒子形状を示す透過型電子顕微鏡写真（20,000 倍）

【図 2】 発明の実施の形態で得られた球状チタン酸バリウム粒子粉末の X 線回折パターン

【図 3】 比較例 1 で得られたチタン酸バリウム粒子粉末の粒子形状を示す透過型電子顕微鏡写真（20,000 倍）

【図 4】 比較例 2 で得られたチタン酸バリウム粒子粉末の X 線回折パターン

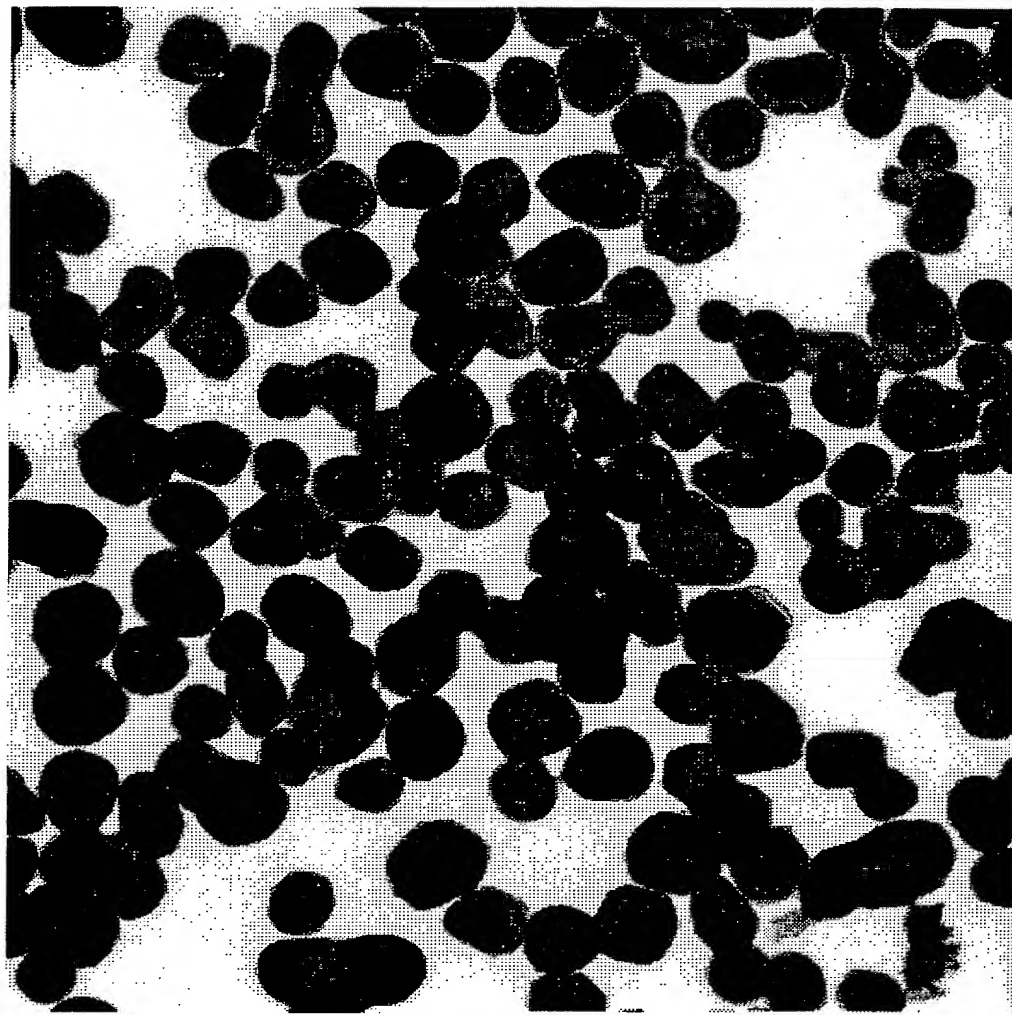
【図 5】 比較例 3 で得られたチタン酸バリウム粒子粉末の X 線回折パターン

【図 6】 比較例 4 で得られたチタン酸バリウム粒子粉末の X 線回折パターン

【書類名】

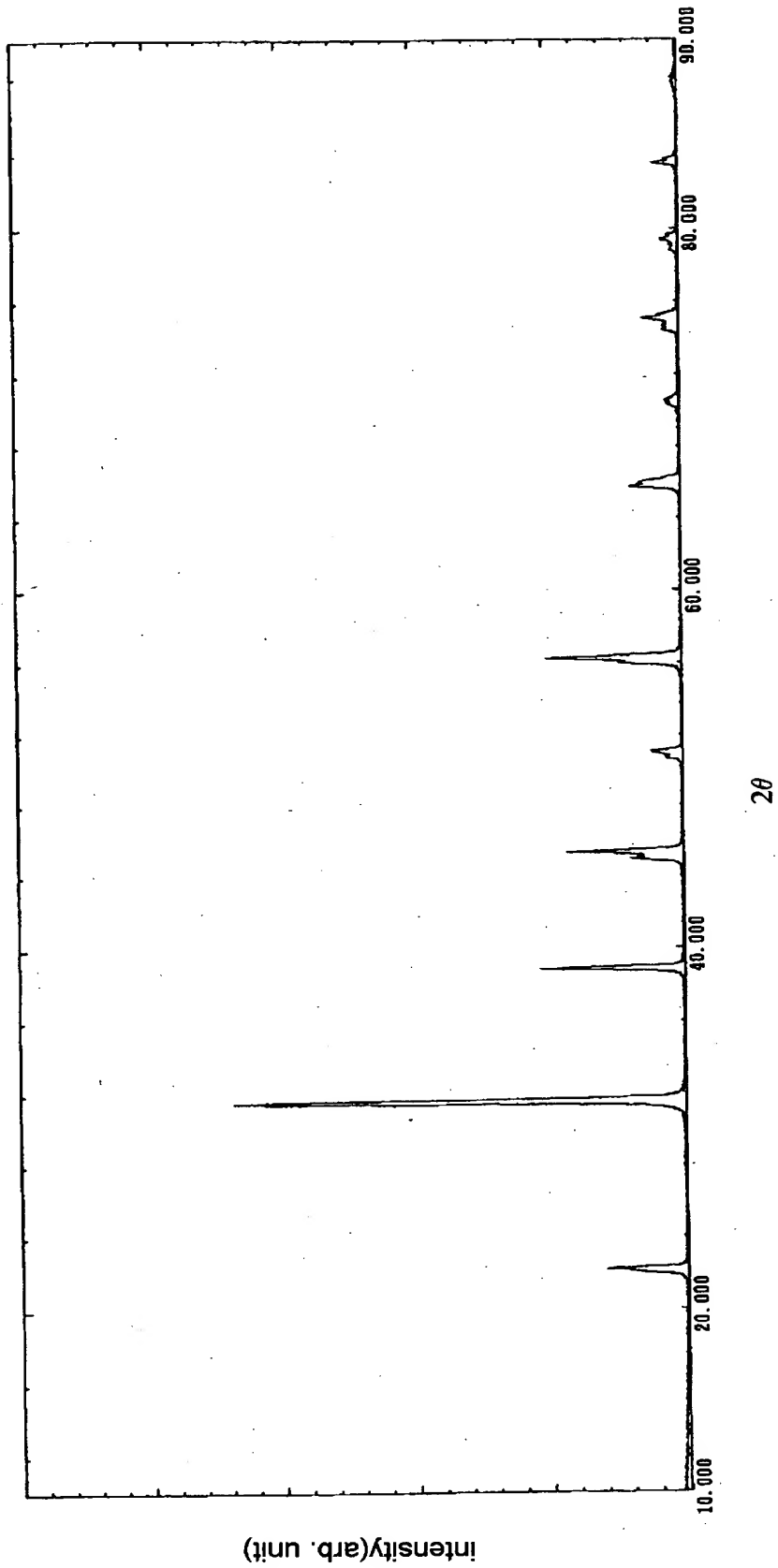
図面

【図 1】

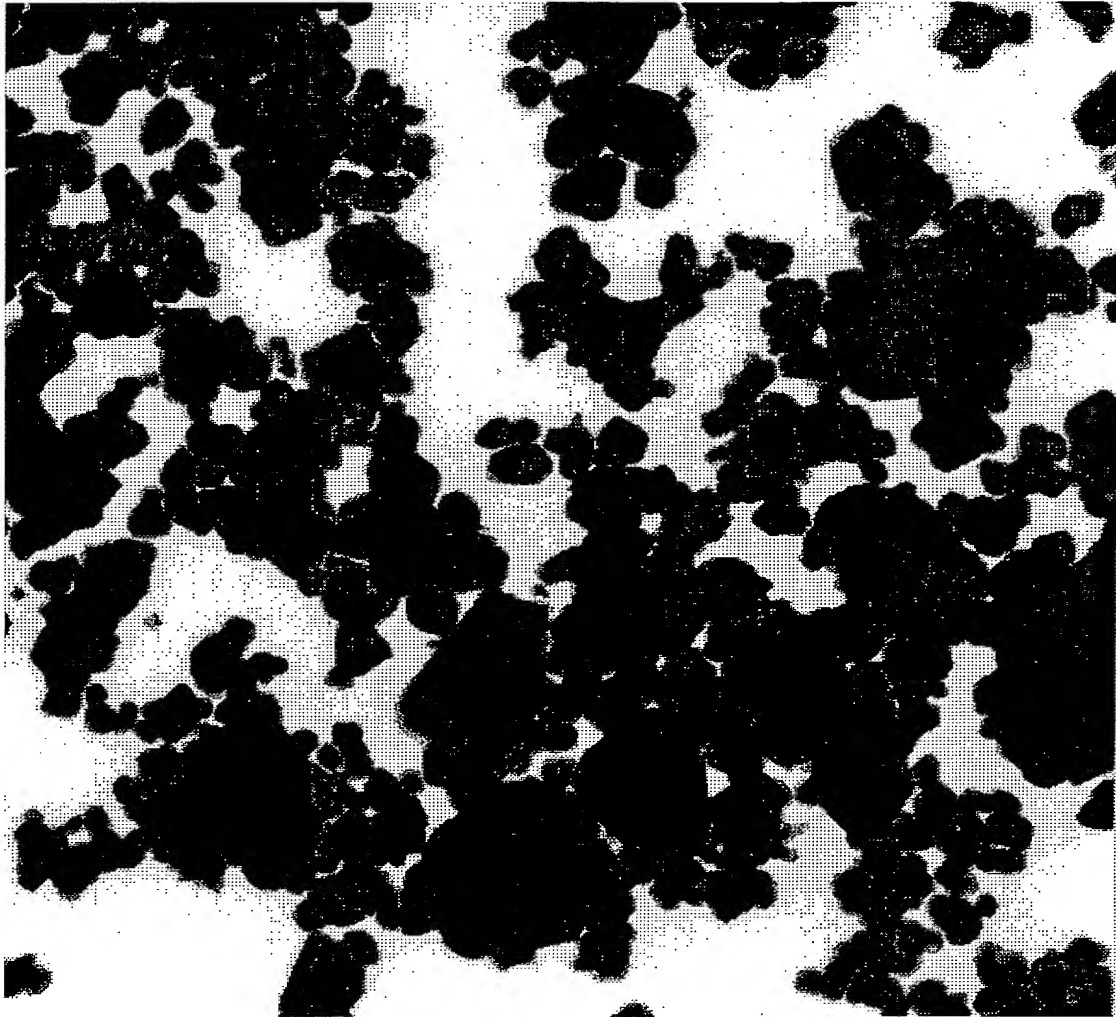


【図 2】

BEST AVAILABLE COPY

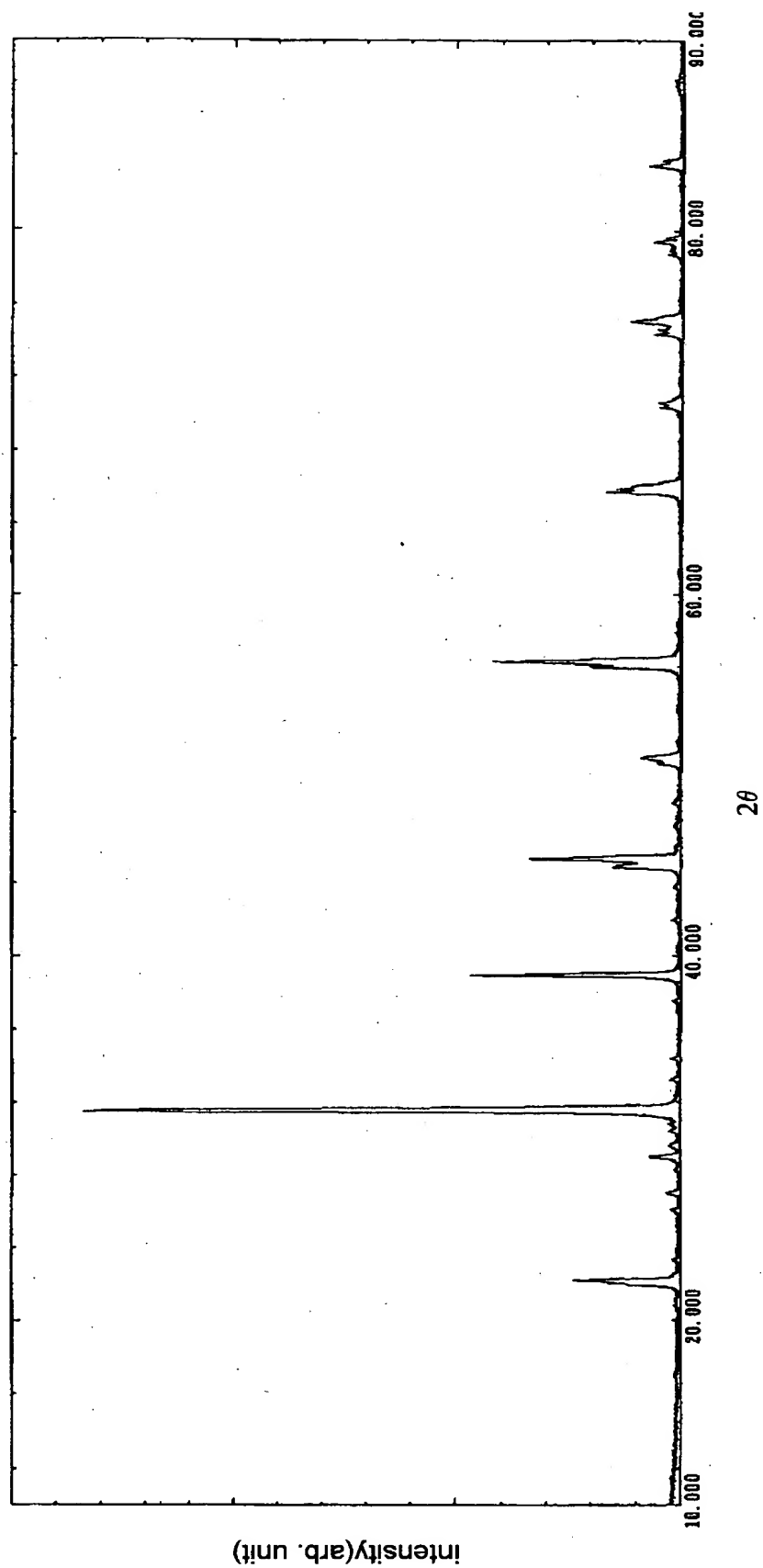


【図 3】



【図 4】

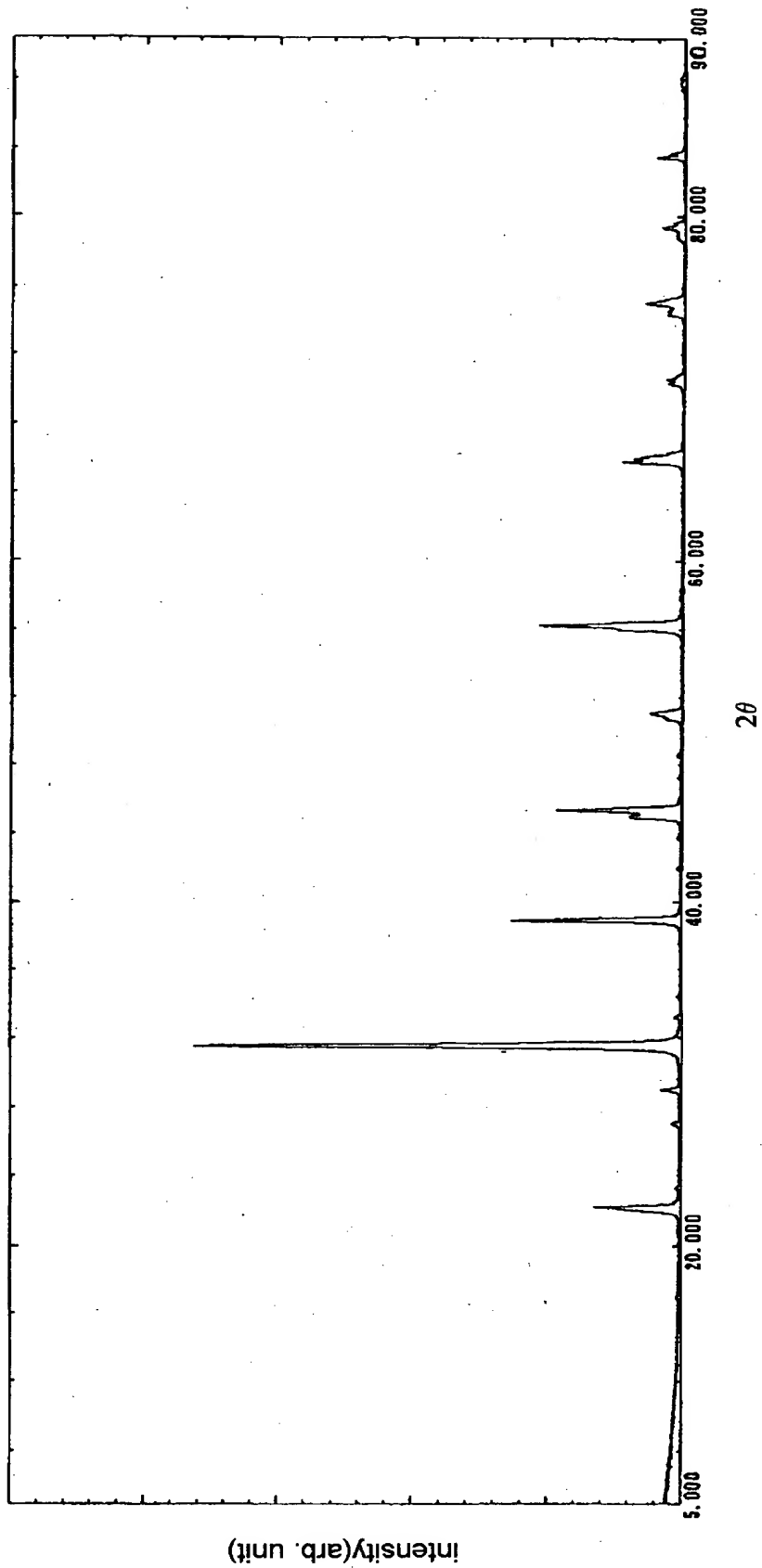
**BEST AVAILABLE COPY**



特 2 0 0 0 - 3 4 5 7 3 2

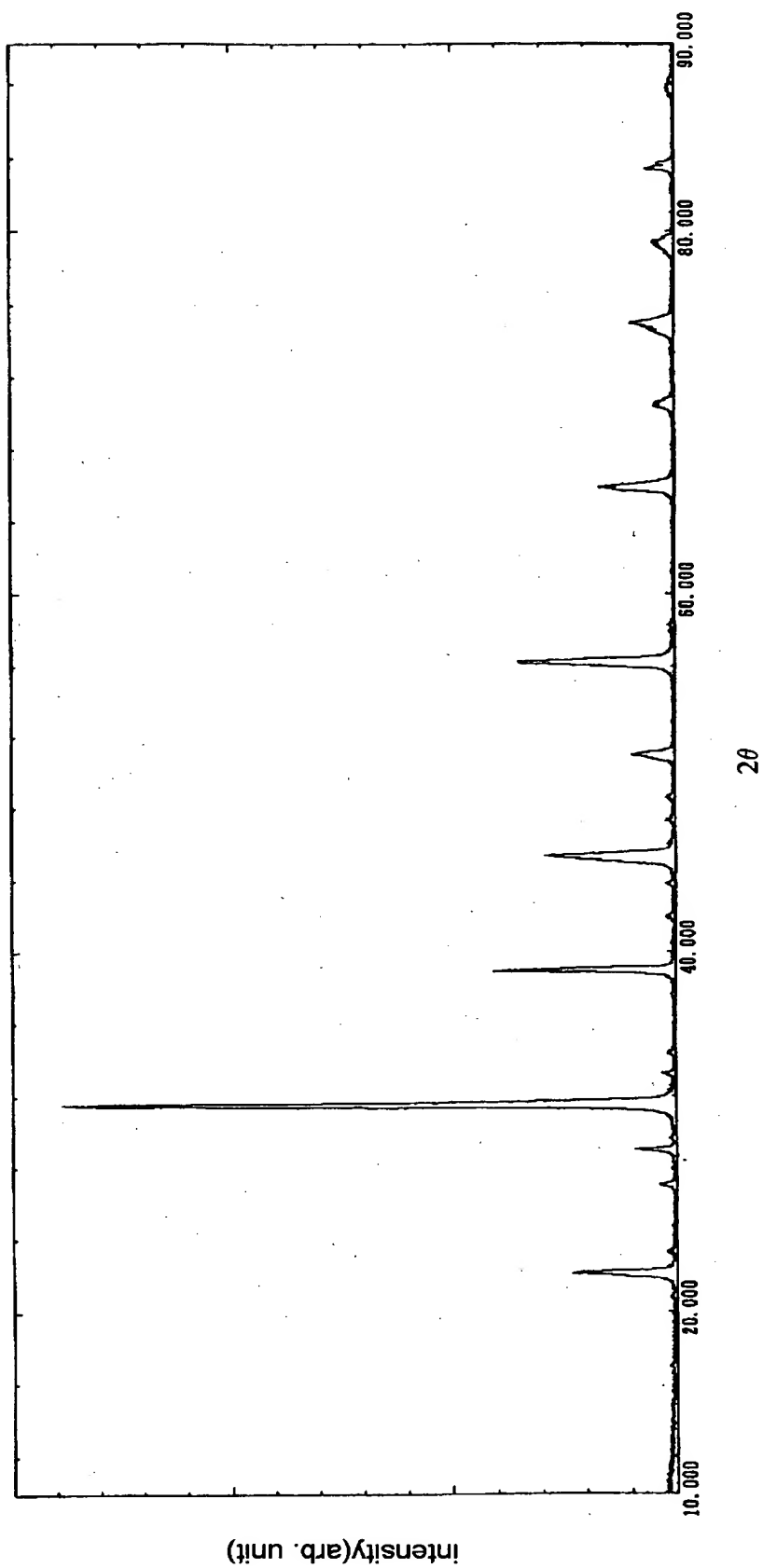
【図 5】





特 2 0 0 0 - 3 4 5 7 3 2

【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、平均粒子径が $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の微細な正方晶であって、 $\text{Ba}/\text{Ti}$ 比が $0.99 \sim 1.01$ である球状チタン酸バリウム粒子粉末を提供する。

【解決手段】 平均粒子径が $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であって粒度分布 $\sigma_g$ が $0.70$ 以上であり、結晶構造がペロブスカイトであって結晶系が正方晶であり、 $\text{Ba}/\text{Ti}$ 比が $0.99 \sim 1.01$ である球状チタン酸バリウム粒子粉末は、水酸化チタンコロイドに、バリウム塩水溶液を、該バリウム塩水溶液のバリウムのモル数に対して $1 \sim 60 \text{mol}\%$ のカルボン酸の存在下において、添加してチタン酸バリウム核粒子を生成させ、次いで、該チタン酸バリウム核粒子を含む反応溶液を $100 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度範囲で水熱処理して立方晶の球状チタン酸バリウム粒子を得、水洗後、該球状チタン酸バリウム粒子を $500 \sim 1200^\circ\text{C}$ の温度範囲で仮焼して正方晶にすることで得られる。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-345732
受付番号	50001463996
書類名	特許願
担当官	松田 伊都子 8901
作成日	平成12年11月15日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年11月13日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000166443]

1. 変更年月日	2000年 4月17日
[変更理由]	住所変更
住 所	広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号
氏 名	戸田工業株式会社